

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—110417

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 33/141

識別記号

庁内整理番号
7310—4G

④ 公開 昭和58年(1983)7月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤ シリカゾルの製造法

② 特 願 昭56—204699

② 出 願 昭56(1981)12月18日

⑦ 発 明 者 高瀬雄造
東京都荒川区東尾久7丁目2番
35号旭電化工業株式会社内

⑦ 発 明 者 三輪求
東京都荒川区東尾久7丁目2番

35号旭電化工業株式会社内

⑦ 発 明 者 多田修一
東京都荒川区東尾久7丁目2番
35号旭電化工業株式会社内

⑦ 出 願 人 旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番
35号

⑦ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1. 発明の名称

シリカゾルの製造法

2. 特許請求の範囲

1 活性な酸性シリカゾル水溶液を70℃以上のアルカリ水溶液に、添加速度が1分間当たり酸性シリカゾル水溶液中のシリカゾル(SiO_2 換算)とアルカリ水溶液中のアルカリ(R_2O 換算、Rはアルカリ金属又は NH_4)のモル比($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$)が10以下となる様に加えて安定なシリカゾル水溶液を得るに際して、酸性シリカゾル水溶液の添加をアルカリ金属の可溶性塩40~1000 ppmの存在下で行うことを特徴とするシリカゾルの製造法。

2 アルカリ金属の可溶性塩がリチウム、ナトリウム、カリウム又はセシウムの塩酸、硫酸、硝酸、炭酸、アルミン酸又はリン酸塩である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 アルカリ金属の可溶性塩が酸性シリカゾル水溶液に加えられる特許請求の範囲第1項記

載の製造法。

4 アルカリ金属の可溶性塩がアルカリ水溶液に加えられる特許請求の範囲第1項記載の製造法。

5 得られたシリカゾル水溶液を更に濃縮する特許請求の範囲第1項記載の製造法。

6 濃縮方法が限外ろ過法又は蒸発濃縮法である特許請求の範囲第5項記載の製造法。

7 更に70℃以上で0.5~4時間熱処理を行う特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はシリカゾルに含まれるシリカ粒子の粒子径を成長せしめ、所望の粒子径で粒子径分布の狭いシリカ粒子からなるシリカゾルを製造する方法に関する。

尚、本明細書で述べるシリカの平均粒子径とは、メタルレッド吸着法により測定された表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ を次式に基づき粒子径 $d(\text{m}\mu)$ に換算したものである。

$$d(\text{m}\mu) = \frac{2720}{S(\text{m}^2/\text{g})}$$

又、シリカの粒子径分布とは、電子顕微鏡により測定した値を示す。

一般にシリカゾルの製法は珪酸ナトリウム等の珪酸アルカリ金属塩、珪酸エチル、珪酸クロライド、珪素金属等を原料とし、イオン交換、加水分解、電気透析等の手法を用いて、一度希薄なシリカゾル水溶液を作り、次いでこの希薄なシリカゾル水溶液を濃縮して市販に供する濃度まで高めている。現在用いられている濃縮方法は希薄シリカゾル水溶液を加熱して水分を除くいわゆる蒸発濃縮法である。他方、膜外通過法を用いた希薄シリカゾル水溶液の濃縮例はすでに公知であり、例えば米国特許第396926号明細書にその例が開示されている。

これらの方法によつて製造されたシリカゾル水溶液中のシリカ粒子の平均粒子径は一般に10～14 μ mであり、しかも粒子径分布の広いものが多い。この様なものはシリカゾルの用途に応じ所望の粒子径のものの提供を充分果たすことができないばかりでなく、粒子径が小さいこと

と粒子径分布が大きいことから高濃度に濃縮した場合ゲル化し易く、又、高粘稠物となり易い欠点がある。

そのため高温加熱処理し粒子径を大きくすることが2～3提案されている。例えば米国特許第2680721号においては、シリカゾルを管を通途中に迅速に均一に加熱し粒子を増大せしめる方法を提案している。しかしこの方法でも管内のスケールリングが激しいこと、及び熱交換力の低下による不均一加熱からくるゲル化が問題となり工業的規模での実施は困難である。更に又、特公昭49-4659号公報では、シリカゾルをオートクレーブを用いて高温加熱処理することでシリカ粒子径の増大及び粒子径分布をせまくしているが、200℃～300℃との高温で処理することから設備費が多くかかる欠点がある。

本発明者は、工業的に有利な方法でシリカ粒子径の増大及び粒子径分布のせまいシリカゾルの製造方法について種々検討した結果、円滑に粒子径を増大せしめ且つ粒子径分布のせまい

シリカゾルの安価な製造方法を見い出すに至り本発明を完成した。

即ち、本発明の方法は、活性な酸性シリカゾル水溶液を70℃以上のアルカリ水溶液に、添加速度が1分間当り酸性シリカゾル水溶液中のシリカゾル(SiO_2 換算)とアルカリ水溶液中のアルカリ(R_2O 換算、Rはアルカリ金属又は NH_4)のモル比($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$)が10以下となる様に加えて安定なシリカゾル水溶液を得るに際して、酸性シリカゾル水溶液の添加をアルカリ金属の可溶性塩40～1000ppmの存在下で行うことを特徴とするものである。

本発明で用いられる活性な酸性シリカゾル水溶液とは例えばアルカリ金属珪酸塩を水素型の陽イオン交換樹脂で反応処理して得られる酸性シリカゾル水溶液等のpH4以下の非常に不安定な酸性シリカゾル水溶液をさす。この時の酸性シリカゾル水溶液中の珪酸(SiO_2)濃度は通常2～10% (重量基準、以下同じ)が普通である。

本発明では酸性シリカゾル水溶液及び/又はアルカリ水溶液中に40～1000ppmのアルカリ金属の可溶性塩を存在せしめてシリカゾルを得る。

このアルカリ金属の可溶性塩としてはリチウム、ナトリウム、カリウム又はセシウムの塩酸、硫酸、硝酸、炭酸、リン酸、アルミン酸塩、が好ましいものとして挙げられ、更にこのアルカリ金属の可溶性塩は、単独もしくは複数塩で使用しても良く、その量は総量で40～1000ppmが好ましく、40～500ppm、なるべく50ppm以上がより好ましい。40ppm未満においては触媒の効果を發揮できず、粒子径の小さいものしか得られない。他方、1000ppm以上においては必要十分でありこれ以上多量加えてもその効果は出ないからである。

このアルカリ金属可溶性塩の酸性シリカゾル水溶液への添加方法としては酸性シリカゾル水溶液に直接もしくは水で一度溶解希釈した後加えてもよく、更に又、アルカリ水溶液に酸性シ

リカゾル水溶液を連続的に添加する直前に混合しても良い。

このアルカリ金属可溶性塩の量と酸性シリカゾル水溶液中の珪酸(SiO_2)濃度と安定化されたシリカゾル水溶液中のシリカ平均粒子径との間には重要な関係がある。即ち、アルカリ金属可溶性塩の濃度の増加にともない、安定化されたシリカゾル水溶液中のシリカ粒子径が増大する。アルカリ金属可溶性塩の働く機構がどのようなものであるかさだかではないが、珪酸のシラノール基の水酸基脱水縮合に一種の触媒として重要な働きをもっているものと考えられる。

本発明においてアルカリ等の存在下でアルカリ金属可溶性塩を含んだ酸性シリカゾル水溶液を安定なシリカゾル水溶液に変える安定化槽は通常、槽容量の $1/10 \sim 1/2$ の水溶液をみだし 70°C 以上の温度で十分攪拌する。安定化槽中の水溶液としては、モル比 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ が $0 \sim 200$ 、 SiO_2 濃度 $0 \sim 40\%$ 、 R_2O 濃度 $0.01 \sim 1.0\%$ のものが良い。 R_2O 源としては NaOH 、 LiOH 、

KOH 、 CsOH 、 NH_4OH 、四級アルキルアンモニウムハイドライド、及びこれらの珪酸塩が挙げられる。又、かかる安定化槽中のアルカリ水溶液中にアルカリ金属可溶性塩を入れても良い。

更に又、本発明の方法によつて得られた安定なシリカゾル水溶液を安定化槽に入れ、更に珪酸ナトリウム等のアルカリを添加し、この中にアルカリ金属可溶性塩を含んだ酸性シリカゾル水溶液を上記 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ のモル比で連続的に添加していくこともできる。

更に又、アルカリ金属可溶性塩を含んだ酸性シリカゾル水溶液をアルカリ水溶液に連続的に添加する時において、アルカリ水溶液の温度は 70°C 以上に保つ必要があり、これ以下では、シリカ粒子の成長がおそく、不適當である(更に好ましくは 80°C 以上である)。又、該酸性シリカゾル水溶液をアルカリ水溶液に連続的に添加する速度は、安定化されたシリカゾル水溶液中のシリカ粒子分布と重要な関係があり、アルカリ水溶液中に1分間当り該酸性シリカゾル

水溶液中の SiO_2 とアルカリ水溶液中の R_2O とのモル比 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ が10以下となる添加速度で連続的に添加する必要がある。より好ましくは $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ が $0.1 \sim 8$ の範囲である。 0.1 以下では、添加速度が遅く、工業的に不利であり実用的でない。又、10を越えた添加速度では、添加される酸性シリカゾル水溶液中の珪酸がコロイド粒子に成長する時間がなく、局部的なゲル化、時として全体的なゲル化を起こし、工業的製法において問題を生ずるばかりでなく、最終的に安定化されたシリカゾル水溶液中のシリカ粒子の粒子径分布が大きくなり本発明の目的にそぐわない。

この場合の SiO_2 とは、あくまでも連続的に安定化槽に添加される酸性シリカゾル水溶液中の珪酸をさし、既に安定化槽中に存在する水溶液中の珪酸分は含まない。なぜならば、安定化槽中の水溶液中に存在する珪酸はすぐに安定化されコロイド粒子に成長しているからである。

安定化槽への酸性シリカゾル水溶液の添加は

最終製品として望みうる $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ モル比のところで止めれば良いがモル比 $20 \sim 1000$ が好ましく、 $40 \sim 500$ がより好ましい。

安定化槽で安定化されたシリカゾル水溶液は、そのまま冷却しても十分安定であるが、好ましくは $0.5 \sim 4$ 時間、 70°C 以上の温度で更に熱処理した方がより、シリカ粒子の粒子径分布がせまくなる。

この様にして得られたシリカゾル水溶液を常法の蒸発濃縮法、もしくは限外ろ過法により濃縮して本発明の粒子径のコントロールされたシリカゾル水溶液を得る。

触媒としてシリカゾル水溶液の中に入っているアルカリ金属可溶性塩は少量であり、使用上問題はないが、場合によつては水酸基型の陰イオン交換樹脂や活性白土の硬な吸着剤により処理して取り除くこともできる。

本発明はシリカゾルに含まれるシリカ粒子の粒子径を成長せしめ任意の粒子径で、しかも粒子径分布の狭いシリカ粒子からなるシリカゾル

をより工業的、経済的に有利な方法で提供するものであり、以下製造例、実施例をもつて本発明を説明するが、本発明はこれらの範囲にとどまるものではない。

製造例 1

珪酸ソーダ J I B 3 号(旭電化工業(株)製品、 SiO_2 29%、 Na_2O 9.0%)を水で希釈し、 SiO_2 6.0%、 Na_2O 1.86%の希薄珪酸ソーダ水溶液を作つた。この希薄珪酸ソーダ水溶液をあらかじめ通常の方法で調整された水素型陽イオン交換樹脂(オルガノ(株)製品、アルパーライト IR-120 B)に通液し、 SiO_2 6.0%の酸性シリカゾル水溶液を得た(pH 2.5)。

塩化ナトリウム(特級) 11.7%を蒸留水にとかし塩化ナトリウム 11.7%の水溶液を得た。これを触媒水溶液 I とする。

上記、酸性シリカゾル水溶液 400 ml に触媒水溶液 I 0.4 ml を加えて触媒入り酸性シリカゾル水溶液約 400 ml (SiO_2 6.0%、 NaOH 117 ppm)を得た。

触媒水溶液 I 0.8 ml を加え、触媒入り酸性シリカゾル水溶液約 400 ml を得た。この触媒入り酸性シリカゾル水溶液 400 ml を 90℃に保ちつつ十分に攪拌されている Na_2O 0.31%水溶液 100 ml の中に 1 分間当り 10 ml/分の速度で添加した。添加は約 40 分かかり、次いでそのまま 90℃-1.5 時間攪拌して冷却し、安定なシリカゾル水溶液 500 ml を得た。

製造例 4

製造例 3 の中で触媒水溶液 I の添加量を 1.2 ml にしたほかは全て同じ処理をした。

製造例 5

製造例 1 の中で触媒水溶液 I を硫酸ナトリウム 14.2%水溶液(以後触媒水溶液 II という)に変えたほかは全て同じ処理をした。

製造例 6

製造例 1 の中で触媒水溶液 I を塩化カリウム 14.9%水溶液(以後触媒水溶液 III という)に変えたほかは全て同じ処理をした。

製造例 7

この触媒入り酸性シリカゾル水溶液 400 ml を 90℃に保ちつつ十分攪拌されている Na_2O 0.31%水溶液 100 ml の中に 1 分間 20 ml/分の速度で添加した。添加は約 20 分で終わり、次いでそのまま 90℃、2 時間攪拌して冷却し安定なシリカゾル水溶液 500 ml を得た。

製造例 2

製造例 1 で用いたものと同じ酸性シリカゾル水溶液 400 ml に製造例 1 で用いたものと同じ触媒水溶液 I 0.2 ml を加え、触媒入り酸性シリカゾル水溶液約 400 ml を得た。この触媒入り酸性シリカゾル水溶液 400 ml を 90℃に保ちつつ十分に攪拌されている Na_2O 0.31%水溶液 100 ml の中に 1 分間あたり、5 ml/分の速度で添加した。添加は約 80 分かかり、次いでそのまま 90℃、1 時間攪拌して冷却し安定なシリカゾル水溶液 500 ml を得た。

製造例 3

製造例 1 で用いたものと同じ酸性シリカゾル水溶液 400 ml に製造例 1 で用いたものと同じ触

製造例 3 で得られた安定なコロイダルシリカ 96.5 ml に 3 号珪素 3.5 ml を加えて安定化槽に入れるアルカリ水溶液(SiO_2 5.6%、 Na_2O 0.37%、 NaOH 180 ppm)を調整した後、酸性シリカゾル水溶液 400 ml に触媒水溶液 I 0.4 ml を加えて、触媒入り酸性シリカゾル水溶液約 400 ml (SiO_2 6.0%、 NaOH 117 ppm)を得た。この触媒入り酸性シリカゾル水溶液 400 ml を 90℃に保ちつつ十分に攪拌されているアルカリ水溶液 100 ml (SiO_2 5.6%、 Na_2O 0.37%、 NaOH 180 ppm)の中に 1 分間当り 20 ml/分の速度で添加した。添加は約 20 分で終わり、次いでそのまま 90℃、2 時間攪拌して冷却し安定なシリカゾル水溶液 500 ml を得た。

比較製造例 1

製造例 1 で用いたものと同じ酸性シリカゾル水溶液 400 ml を、90℃に保ちつつ十分攪拌されている Na_2O 0.31%アルカリ水溶液 100 ml 中に 1 分間当り 20 ml/分の速度で添加した。添加は約 20 分で終わり、次いでそのまま、90

℃、2時間攪拌して冷却し安定なシリカゾル水溶液 500 ㍑を得た。

比較製造例 2

製造例 1 の中で触媒水溶液 I の量を 0.04 ㍑に変えたほかは製造例 1 と全く同じ操作を行つて安定なシリカゾル水溶液 500 ㍑を得た。

比較製造例 3

製造例 1 で用いた触媒入り酸性シリカゾル水溶液 400 ㍑を 90℃に保ちつつ十分に攪拌されている Na_2O 0.31% アルカリ水溶液 100 ㍑中に 1 分間当り 80 ㍑/分の速度で添加した。添加が速いのでアルカリ水溶液の温度は一時的に 80℃に下がった。又、局部的にケイ酸のゲル化物もできたが、攪拌には問題とならなかった。添加終了後 90℃で 2 時間攪拌して冷却し安定なシリカゾル水溶液を得た。

比較製造例 4

製造例 1 で用いた触媒入り酸性シリカゾル水溶液 400 ㍑を 40℃に保ちつつ十分に攪拌されている Na_2O 0.31% アルカリ水溶液 100 ㍑の中

に 1 分間当り 20 ㍑/分の速度で添加した。添加は約 20 分で終了した。その後 1℃/分の速度で全体を昇温した。温度が 60℃になつた時全体がゲル化した。そのまま 2 時間攪拌したらゲルは再溶解した。更に昇温して 90℃にし 90℃で 1 時間攪拌して冷却し安定なシリカゾル 500 ㍑を得た。

以上の結果を表 1 に示す。

表 1

	酸性シリカゾル水溶液			安定化槽中のアルカリ水溶液				添 加 速 度 (㍑/分)	添加モル比 ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$)/分	熱 処 理		安定化したシリカゾル水溶液			
	量 (㍑)	SiO_2 (%)	触 媒 (ppm)	量 (㍑)	Na_2O (%)	触 媒 (ppm)	温度 (℃)			温度 (℃)	時間 (hrs)	SiO_2 (%)	R_2O (%)	モ ル 比 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$	不 純 物 (ppm)
製 造 例 1	400	6.0	NaOH 117	100	0.31	—	90	20	4	90	2	4.8	0.062	80	NaOH 94
2	400	6.0	NaOH 59	100	0.31	—	90	5	1	90	1	4.8	0.062	80	NaOH 47
3	400	6.0	NaOH 234	100	0.31	—	90	10	2	90	1.5	4.8	0.062	80	NaOH 182
4	400	6.0	NaOH 351	100	0.31	—	90	10	2	90	1.5	4.8	0.062	80	NaOH 281
5	400	6.0	Na_2BO_4 142	100	0.31	—	90	20	4	90	2	4.8	0.062	80	Na_2BO_4 114
6	400	6.0	KOH 149	100	0.31	—	90	20	4	90	2	4.8	0.062	80	KOH 119
7	400	6.0	NaOH 117	100	Na_2O 0.37% SiO_2 5.6% ppm	NaOH 180 ppm	90	20	3.35	90	2	5.92	0.074	83	NaOH 130
比較製造例 1	400	6.0	—	100	0.31	—	90	20	4	90	2	4.8	0.062	80	—
2	400	6.0	NaOH 117	100	0.31	—	90	20	4	90	2	4.8	0.062	80	NaOH 94
3	400	6.0	NaOH 117	100	0.31	—	90	80	16	一部ゲル化 90	2	4.8	0.062	80	NaOH 94
4	400	6.0	NaOH 117	100	0.31	—	40	20	4	一度ゲル化 解こう後 90	2	4.8	0.062	80	NaOH 94

実施例 1～7，比較例 1～4

製造例 1～7 及び比較製造例 1～4 によつて得られたシリカゾル水溶液を SiO_2 40% まで蒸発濃縮した。その結果を表-2 に示す。

表-2 から明らかなように本発明の方法は比較例に比べて粘度が低く、シリカ粒子径が大きくしかも粒子径分布巾が小さいシリカゾル水溶液が得られることがわかる。

表 - 2

	安定化された シリカゾル液	濃 縮 液 組 成 等						シリカの 平均粒子径 (メチルレッド法) (μ)	シリカの 粒子径分布 (電子顕微鏡) (μ)
		SiO_2 (%)	Na_2O (%)	モ ル 比 ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$)	不 純 物 (名)	(ppm)	粘 度 (20°C , cp)		
実施例 1	製 造 例 1	40	0.52	80	NaOH	783	2.8	18.7	15～21
" 2	" 2	40	0.52	80	NaOH	392	5.2	14.3	11～17
" 3	" 3	40	0.52	80	NaOH	1570	2.3	23.8	20～27
" 4	" 4	40	0.52	80	NaOH	2340	2.2	27.3	24～30
" 5	" 5	40	0.52	80	Na_2BO_3	950	3.0	18.0	15～22
" 6	" 6	40	0.52	80	KOH	992	2.9	18.4	15～22
" 7	" 7	40	0.50	83	NaOH	878	2.5	19.8	17～22
比較例 1	比較製造例 1	40	0.52	80	—	—	214	8.8	5～10
" 2	" 2	40	0.52	80	NaOH	783	180	9.2	7～12
" 3	" 3	40	0.52	80	NaOH	783	40	14.0	8～20
" 4	" 4	40	0.52	80	NaOH	783	53	13.5	8～20